

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006200

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-089828
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 9 8 2 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 8 9 8 2 8
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P047095
【提出日】	平成16年 3月 25日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B41C 1/055 501 G03F 7/00 503
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	熊田 学
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会 社内
【氏名】	青島 徳生
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100105647
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小栗 昌平
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100105474
【弁理士】	
【氏名又は名称】	本多 弘徳
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108589
【弁理士】	
【氏名又は名称】	市川 利光
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115107
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高松 猛
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090343
【弁理士】	
【氏名又は名称】	濱田 百合子
【電話番号】	03-5561-3990
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	092740
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0003489

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体上に、（Ａ）重合開始剤、（Ｂ）重合性化合物、および（Ｃ）フィラーを含有し、印刷インキ、湿し水またはその両方により除去可能な画像記録層を有する波長 250 ～ 420 nm の光を放射する光源で画像記録可能な平版印刷版原版。

【請求項 2】

前記フィラーが表面に親油性基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記フィラーが表面に重合性官能基を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記光源がレーザーであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

支持体上に、（Ａ）重合開始剤、（Ｂ）重合性化合物、および（Ｃ）フィラーを含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を波長 250 ～ 420 nm の光を放射する光源で画像様に露光した後、印刷インキと湿し水とを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版原版および平版印刷方法に関する。詳しくは、露光後、現像処理工程を経ないで印刷可能な平版印刷版原版、および、該平版印刷版原版を機上現像して印刷する平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、親油性の画像部と親水性の非画像部からなる表面を有する。平版印刷は、この版表面に湿し水と油性インキとを交互に与え、水と油が互いに反発する性質を利用して、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）とし、親油性の画像部のみにインキを受容させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルム等の原画を通した露光を行った後、画像部となる画像記録層を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性水溶液、有機溶剤などの現像液によって溶解して除去することで親水性の支持体の表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って平版印刷版を得ている。

【0003】

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液等によって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化しまたは簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

【0004】

これに対応する簡易な製版方法の一つとして、平版印刷版原版の画像記録層の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で不要な画像記録層を除去し、平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤または湿し水とインキとの乳化物に溶解しまたは分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤等の浸透によって画像記録層の凝集力または画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

なお、本発明においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、液体（通常はアルカリ性現像液）を接触させることにより、平版印刷版原版の不要な画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキおよび／または湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の不要な画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法および工程を指す。

【0005】

一方、近年、画像情報を、コンピュータを用いて電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が注目されてきている。従って、このような技術に適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

【0006】

上述したように、近年、製版作業の簡素化、乾式化および無処理化は、地球環境への配慮とデジタル化への適合化との両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【0007】

これに対して、例えば特許文献1には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献1には、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および／またはインキにより機上現像することが可能である旨記載されている。

しかし、上記のような微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が弱く、耐刷性が不十分であることが分かった。

【0008】

そのため、感光層内での反応を利用して耐刷性を改良することが提案されている。例えば特許文献2には、酸基またはその塩である官能基と光硬化性の官能基を有するポリマーと光開始剤を含有する感光性組成物を用いたネガ型の平版印刷版原版は、露光後、現像工程を経ることなく印刷可能であることが記載されている。また特許文献3には、中心線表面粗さ(Ra)0.30 μ m以上0.55 μ m以下の表面処理されたアルミ支持体上に、(a)水溶性あるいは水に分散可能なポリマー、(b)少なくとも1個以上の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、および(c) λ_{max} が330nm以上375nm以下である特定の光重合開始系を含有する感光性組成物を用い、露光後、現像処理工程を経ることなく印刷可能な平版印刷版原版が記載されている。

【特許文献1】特許2938397号公報

【特許文献2】国際公開第96/34316号パンフレット

【特許文献3】特開2000-39711号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献2および3の平版印刷版原版では、機上現像性が十分ではなかった。本発明の目的は、波長250～420nmの光を放射する光源で画像記録可能であり、機上現像性および耐刷性に優れた平版印刷版原版および平版印刷方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、画像記録層にフィラーを含有させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

【0011】

1. 支持体上に、(A)重合開始剤、(B)重合性化合物、および(C)フィラーを含有し、印刷インキ、湿し水またはその両方により除去可能な画像記録層を有する波長250～420nmの光を放射する光源で画像記録可能な平版印刷版原版。

【0012】

2. 前記フィラーが表面に親油性基を有することを特徴とする前記1に記載の平版印刷版原版。

【0013】

3. 前記フィラーが表面に重合性官能基を有することを特徴とする前記1または2に記載の平版印刷版原版。

【0014】

4. 前記光源がレーザーであることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0015】

5. 支持体上に、(A)重合開始剤、(B)重合性化合物、および(C)フィラーを含有する画像記録層を有する平版印刷版原版を波長250～420nmの光を放射する光源で画像様に露光した後、印刷インキと湿し水とを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、波長250～420nmの光を放射する光源で画像記録可能であり、機上現像性および耐刷性に優れた平版印刷版原版および平版印刷方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本発明の平版印刷版原版の構成要素および平版印刷方法について詳しく説明する。

【0018】

(平版印刷版原版)

【0019】

(画像記録層)

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、(A)重合開始剤、(B)重合性化合物、および(C)フィラーを含有する。その中でも、最初に、特徴的要件である(C)フィラーについて説明する。

【0020】

<(C)フィラー>

本発明に用いられるフィラーとしては、通常樹脂に用いられるフィラーが使用でき、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属ケイ酸塩、金属窒化物、炭素類およびその他フィラーが用いられる。

金属酸化物としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズおよび酸化アンチモン等が挙げられる。

金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムおよび塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられる。

金属炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイトおよびハイドロタルサイト等が挙げられる。

金属硫酸塩としては、例えば、硫酸カルシウム、硫酸バリウムおよび石膏繊維等が挙げられる。

【0021】

金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサリト、ガラス繊維、ガラスビーズおよびシリカ系バルーン等が挙げられる。

金属窒化物としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素および窒化ケイ素等が挙げられる。

炭素類としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルーン、木炭粉末、カーボンナノチューブおよびフラーレン等が挙げられる。

その他のフィラーとしては、例えば、その他各種金属粉(金、銀、銅、スズ等)、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、ホウ酸亜鉛、スラグ繊維、テフロン(登録商標)粉、木粉、パルプ、ゴム粉およびアラミド繊維等が挙げられる。

【0022】

また、内部架橋した有機微粒子も好ましく用いることができる。内部架橋した有機微粒子は、分子中に重合性不飽和二重結合を少なくとも2つ有する多官能モノマーと重合性不飽和二重結合を有する単官能モノマーを乳化重合することにより得ることができる。具体例としては、特開2003-39841号公報に「架橋されたラテックス粒子」として記

載されているものを挙げることができる。

これらフィラーは単独でも、2種以上併用してもよい。

これらのうち、金属酸化物、金属ケイ酸塩および内部架橋した有機微粒子が好ましく、さらに好ましくは金属酸化物および金属ケイ酸塩であり、特に好ましくはシリカ、アルミナ、酸化チタン、タルク、カオリン、クレー、活性白土、セピオライト、ガラスビーズであり、最も好ましくはシリカまたはアルミナである。

【0023】

フィラーの形状は、繊維状、針状、板状、球状、粒状（不定形、以下同じ意味である。）、テトラポット状およびバルーン状等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは繊維状、粒状、針状、板状および球状であり、特に好ましいものは球状、粒状および板状である。さらに、多孔質形状を有するフィラーは、機上現像性が良好なため好ましい。

【0024】

フィラーは、処理剤により表面処理されていてもよい。処理剤としては、通常の処理剤が使用でき、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、脂肪酸、油脂、ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、多価アルコール型非イオン界面活性剤、ワックス、カルボン酸カップリング剤およびリン酸カップリング剤等が使用できる。

【0025】

シランカップリング剤としては、例えば、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよびβ-（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

チタネートカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタン等が挙げられる。アルミネートカップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

脂肪酸としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびエレオステアリン酸等が挙げられる。

油脂としては、例えば、ココナッツ油、米カス油、大豆油、アマニ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油および桐油等が挙げられる。

ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤としては、例えば、高級アルコールエチレンオキシサイド付加物、脂肪酸エチレンオキシサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシサイド付加物およびポリプロピレングリコールエチレンオキシサイド付加物等が挙げられる。

【0026】

多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリエチレンオキシサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットもしくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテルおよびアルカノールアミンの脂肪族アミド等が挙げられる。

ワックスとしては、例えば、マレイン化ポリプロピレンおよびマレイン化ポリエチレン等が挙げられる。

カルボン酸カップリング剤としては、例えば、カルボキシル化ポリブタジエンおよびカルボキシル化ポリイソブレン等が挙げられる。

リン酸カップリング剤としては、例えば、リン酸モノオクチルエステル、リン酸モノ（2，6-ジメチル-7-オクテニル）エステル、リン酸モノ（6-メルカプトヘキシル）エステルおよびリン酸モノ（2-メタクリロキシプロピル）エステル等のリン酸系カップリング剤等が挙げられる。

【0027】

本発明で用いるフィラーとしては、表面に親油性基をもつものが好ましく、そのための表面処理剤としては、上記のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、脂肪酸、油脂、ワックス、カルボン酸カップリング剤およびリン

酸カップリング剤等が好ましい。

また、本発明で用いるフィラーとしては、表面に重合性官能基をもつものが耐刷性向上の点でより好ましい。そのための表面処理としてはエチレン性不飽和結合を有する化合物での表面処理が好ましく、エチレン性不飽和結合を有するシランカップリング剤による表面処理が特に好ましい。

【0028】

本発明においてフィラーの添加量は、画像記録層中の他の成分の種類や添加量に応じて種々変えることができるが、画像記録層の0.1～80質量%が好ましく、1～60質量%がより好ましく、さらには5～50質量%が好ましい。この範囲内で、画像部の耐刷性と機上現像性が両立する。

本発明に用いられるフィラーの平均粒径は、画像記録層の膜厚にもよるが、5nm～100μmが好ましく、5nm～10μmがより好ましく、さらには10nm～1μmが好ましい。この範囲内で、画像部の耐刷性と機上現像性が両立する。

【0029】

<(A) 重合開始剤>

本発明に用いられる重合開始剤は、重合開始剤単独または後述の増感剤との組み合わせで、波長250～420nmの光エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このような光ラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、適宜、選択して用いることができる。

【0030】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルバイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0031】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)」に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

【0032】

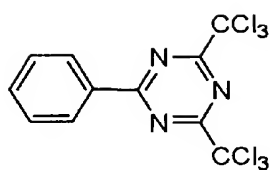
より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α,α,β-トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-イ-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチ

ル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－s－トリアジン、2－フェニルチオ－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－s－トリアジン、2－ベンジルチオ－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－s－トリアジン、2, 4, 6－トリス(ジブロモメチル)－s－トリアジン、2, 4, 6－トリス(トリブロモメチル)－s－トリアジン、2－メチル－4, 6－ビス(トリブロモメチル)－s－トリアジン、2－メトキシ－4, 6－ビス(トリブロモメチル)－s－トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

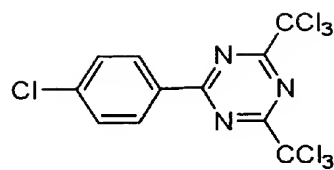
【0033】

【化 1】

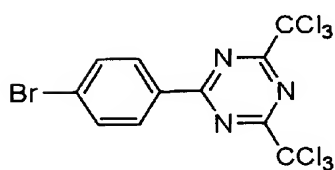
(I)-1



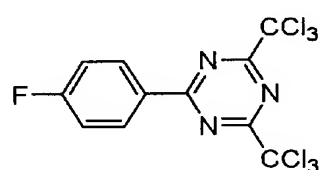
(I)-2



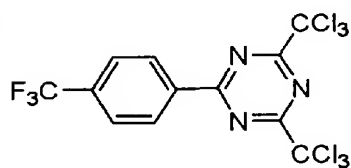
(I)-3



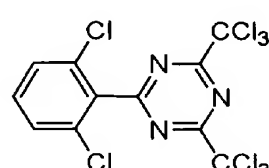
(I)-4



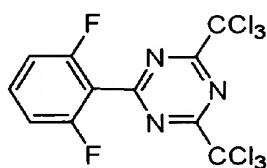
(I)-5



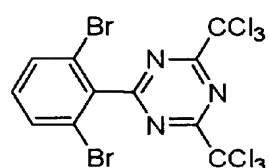
(I)-6



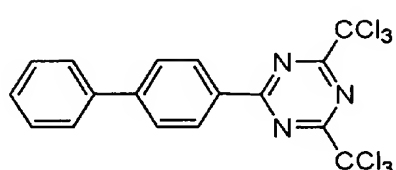
(I)-7



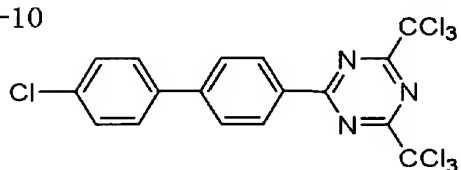
(I)-8



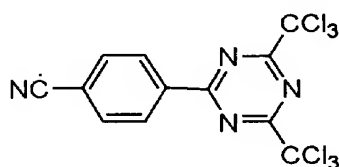
(I)-9



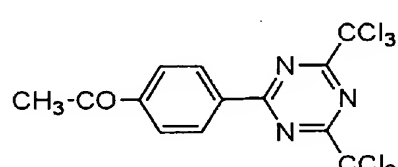
(I)-10



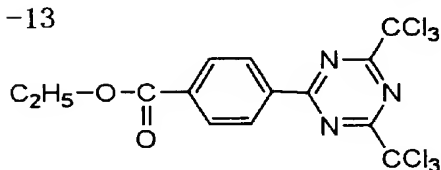
(I)-11



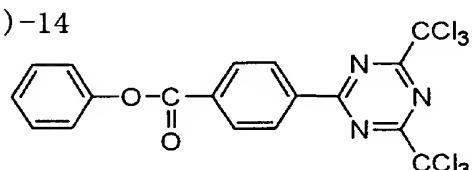
(I)-12



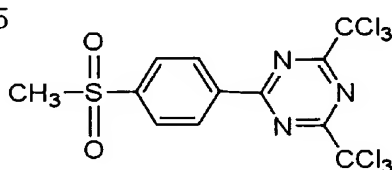
(I)-13



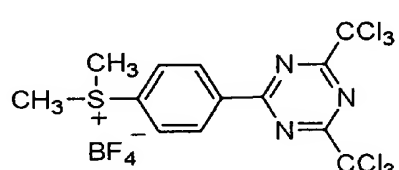
(I)-14



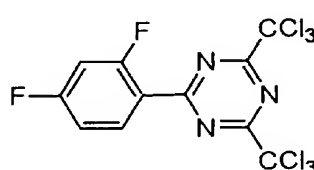
(I)-15



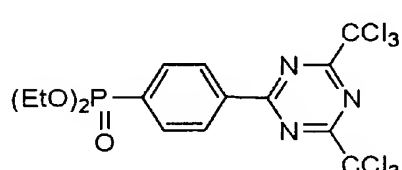
(I)-16



(I)-17



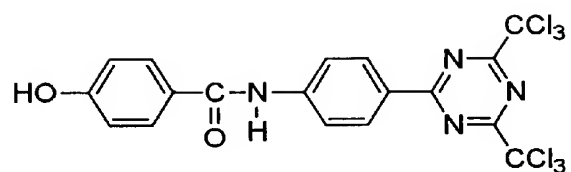
(I)-18



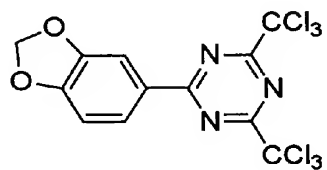
【 0 0 3 4 】

【化 2】

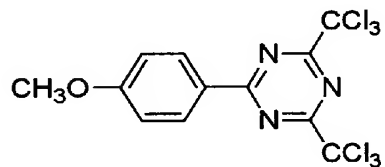
(I)-19



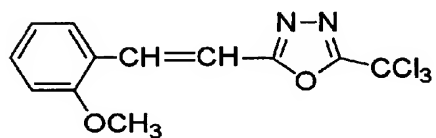
(I) -20



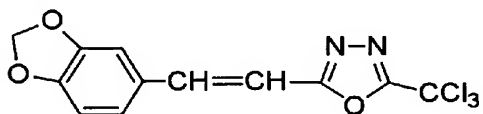
(I) -21



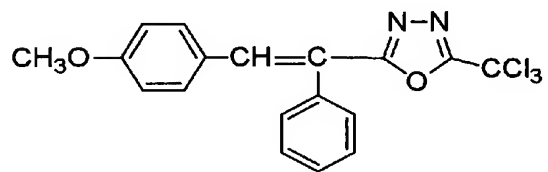
(I)-22



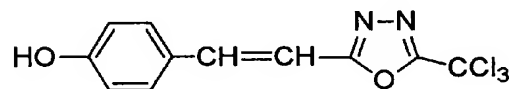
(I)-23



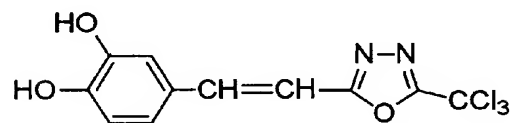
(I)-24



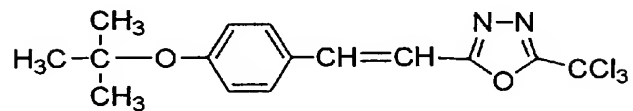
(I)-25



(I)-26



(I) -27



【 0 0 3 5 】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドトキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-(p-メチルエチル) (p-イソプロピルフェニル) ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル) ケトン、2-メチル- (4'- (メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル- (p-ブチルフェニル) ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

【0036】

上記アゾ系化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【0037】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2,2-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ブタン、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-オキサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3,3',4,4'-テトラ- (tert-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (tert-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (tert-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (tert-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

【0038】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエ

ニル-T i-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

【0039】

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0040】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin"Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

【0041】

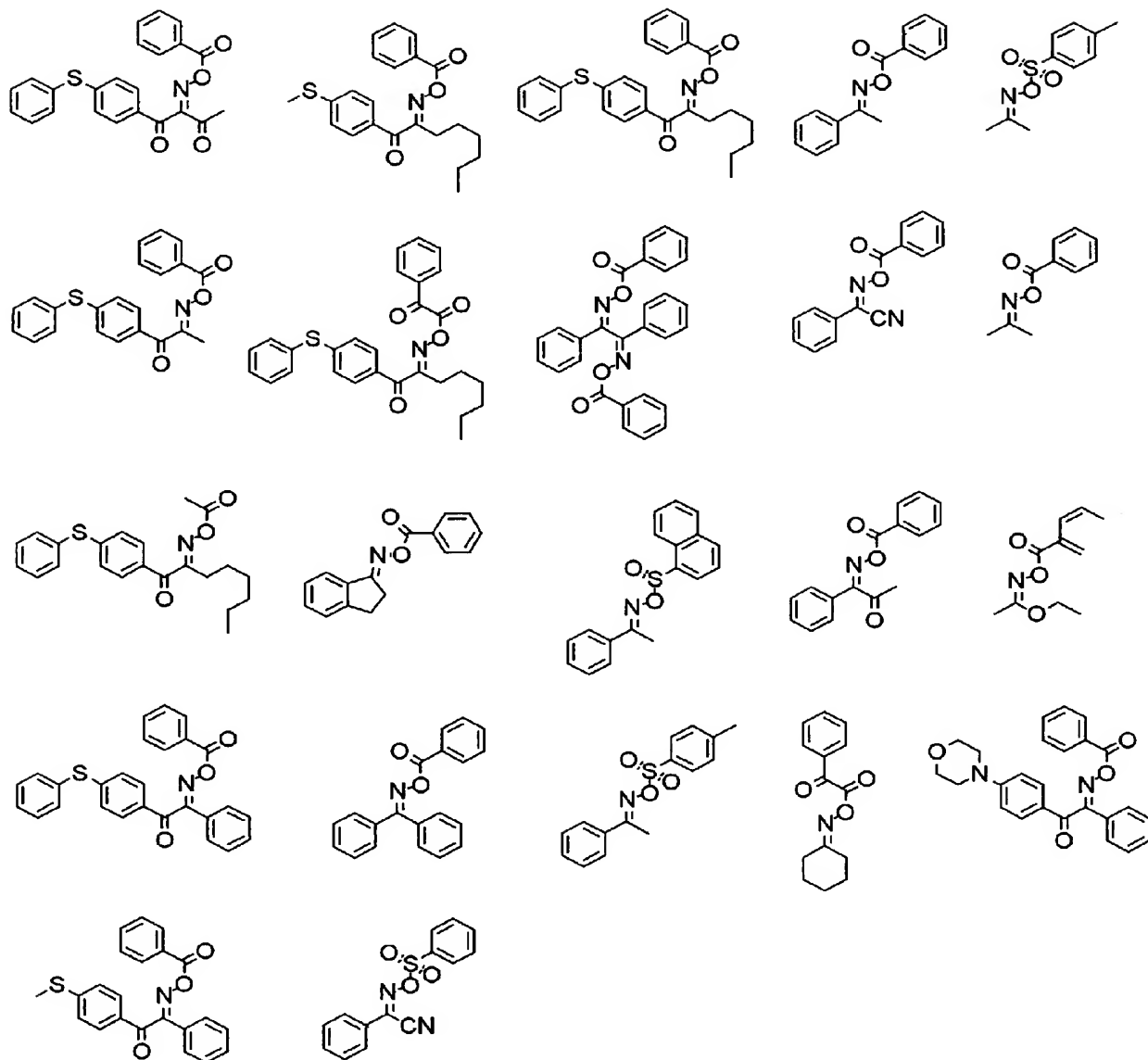
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

【0042】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0043】

【化3】



【0044】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同第4, 069, 056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同第390, 214号、同第233, 567号、同第297, 443号、同第297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同第161, 811号、同第410, 201号、同第339, 049号、同第4, 760, 013号、同第4, 734, 444号、同第2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同第3, 604, 580号、同第3, 604, 581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (19

79)に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

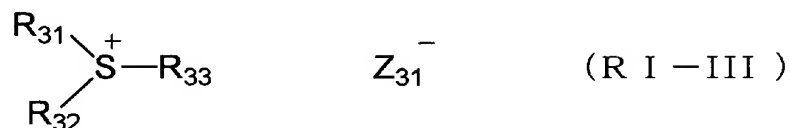
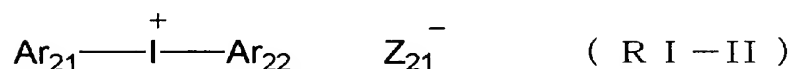
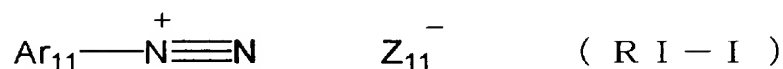
【0045】

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(R I - I)～(R I - III)で表されるオニウム塩である。

【0046】

【化4】



【0047】

式(R I - I)中、Ar₁₁は置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。Z₁₁⁻は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

【0048】

式(R I - II)中、Ar₂₁およびAr₂₂は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。Z₂₁⁻は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェー

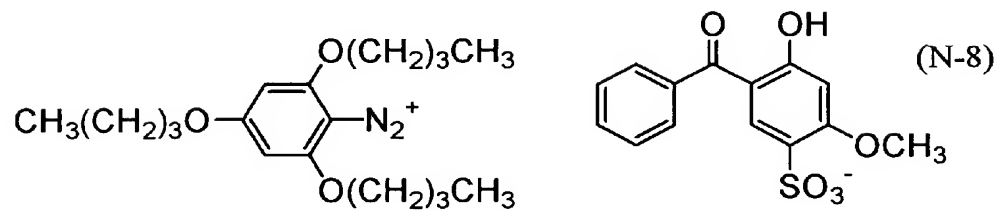
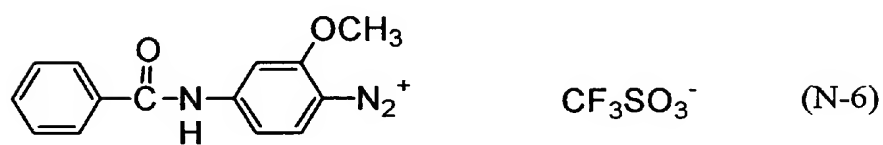
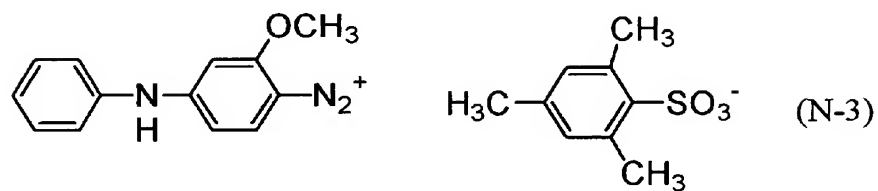
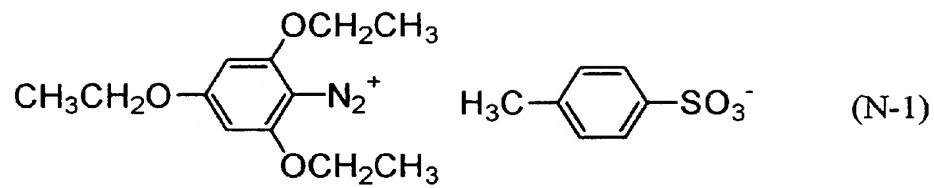
トイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

【0049】

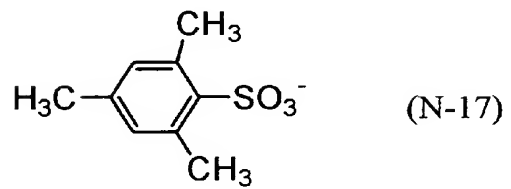
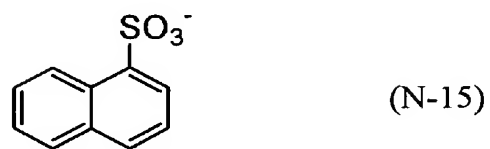
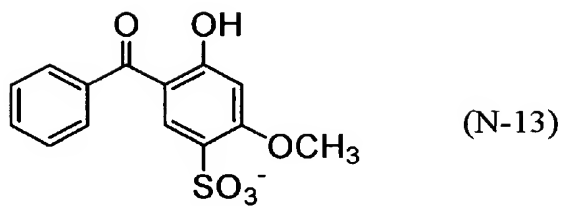
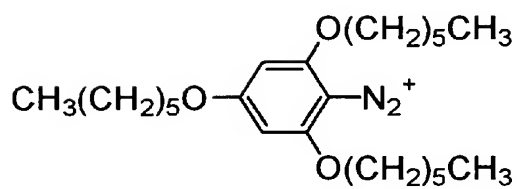
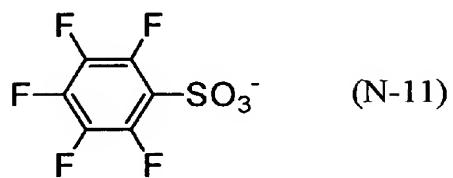
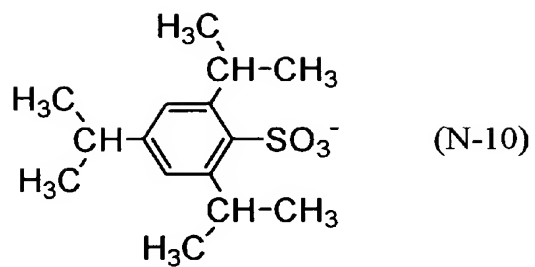
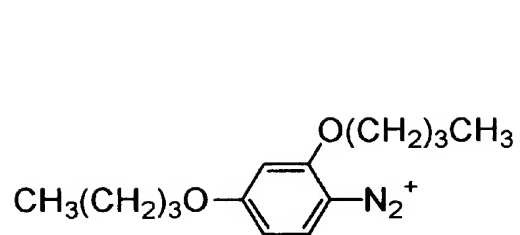
式(R I - I I I)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

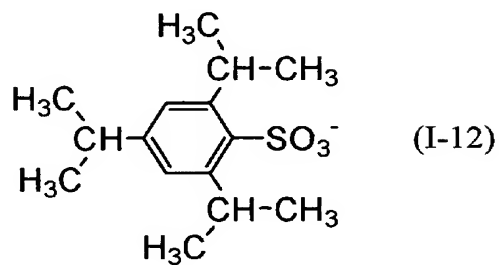
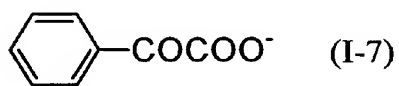
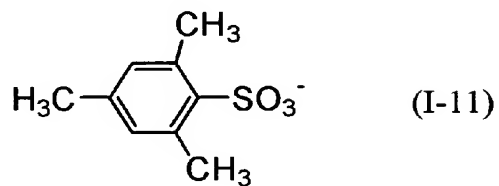
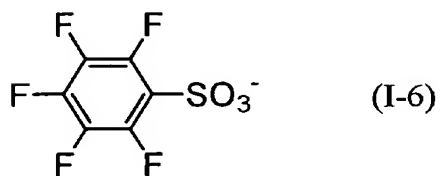
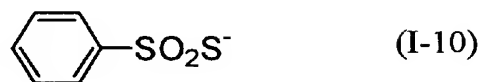
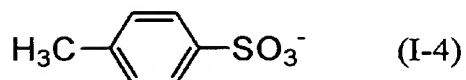
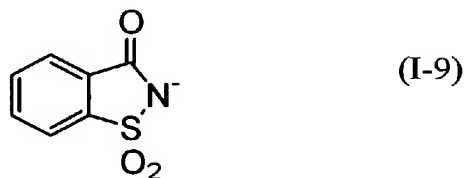
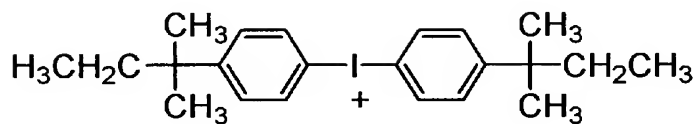
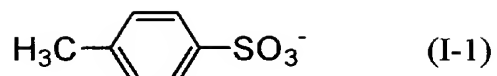
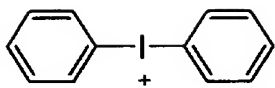
【0050】

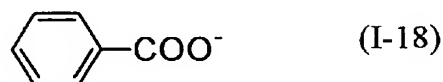
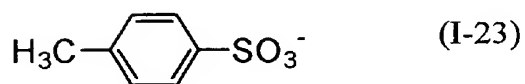
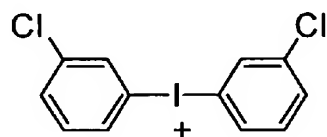
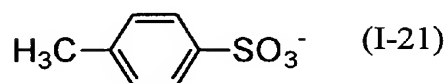
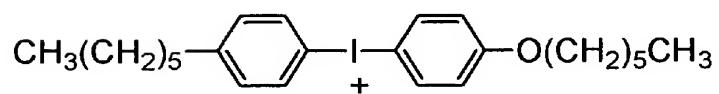
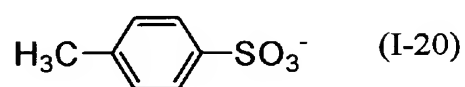
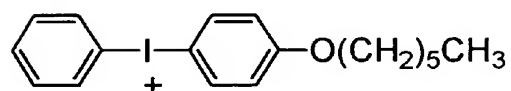
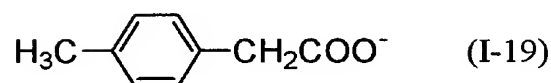
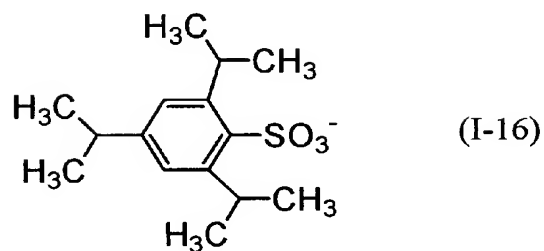
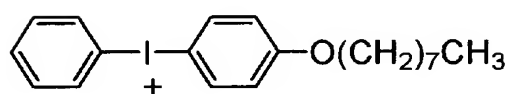
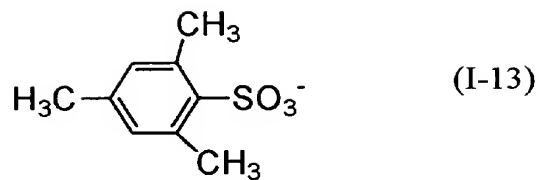
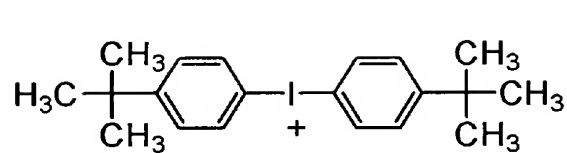
【化 5】

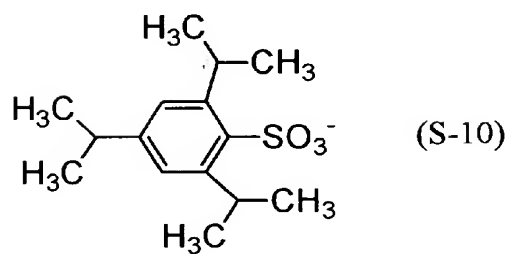
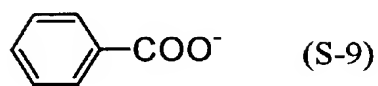
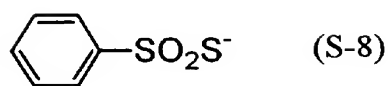
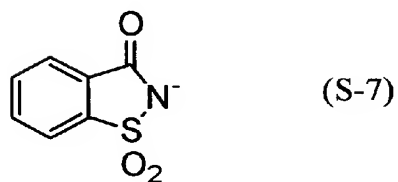
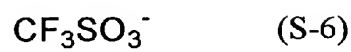
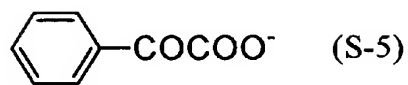
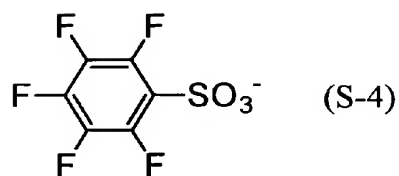
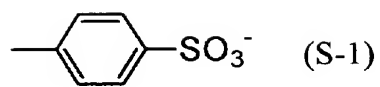
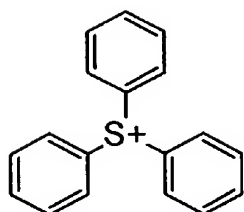


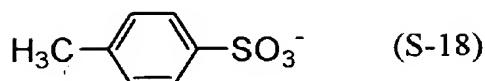
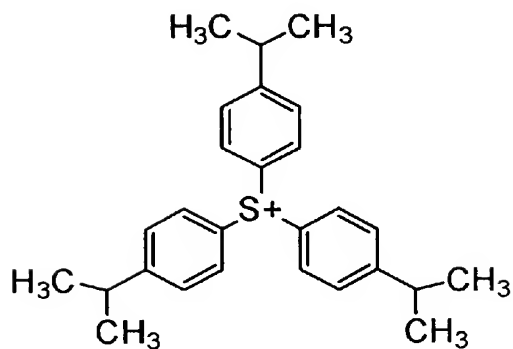
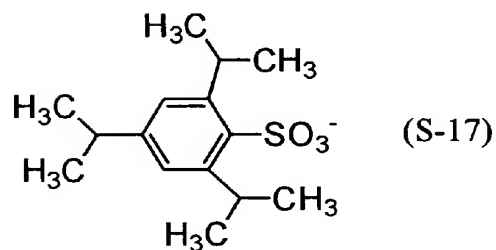
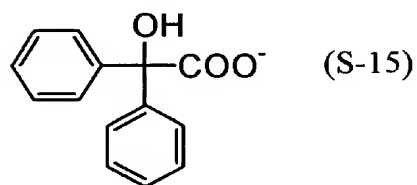
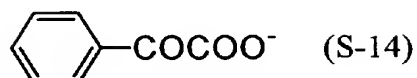
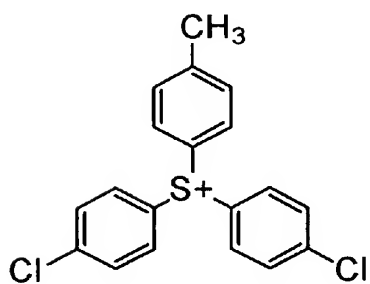
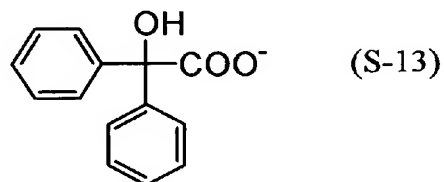
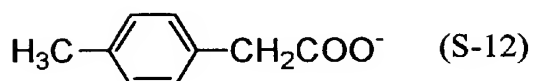
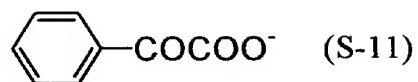
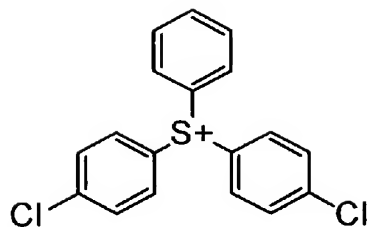
【 0 0 5 1 】











【 0 0 5 6 】

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。

【0057】

さらに、これらの有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩系の重合開始剤は、増感剤と組み合わせて用いることが好ましい。増感剤と組み合わせて用いることにより、光重合速度を増大させることができる。

【0058】

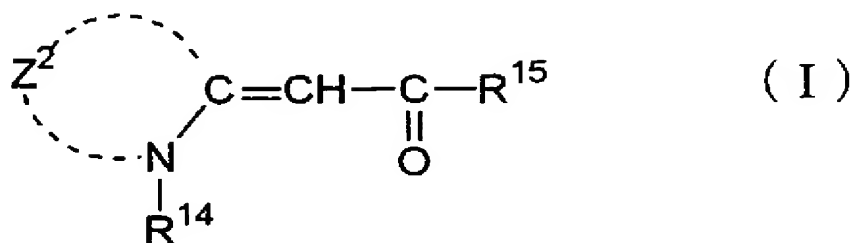
このような増感剤の具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブromo-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-tert-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン（またはミヒラーケトン）、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げるができる。

【0059】

さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式(I)で表わされる化合物が挙げられる。

【0060】

【化11】



【0061】

式中、R¹⁴はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）、または置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など）を表わす。R¹⁵はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）、またはアリール基（例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など）を表わす。

【0062】

Z²は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類（ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど）、ナフトチアゾール類（α-ナフトチアゾール、β-ナフトチアゾールなど）、ベンゾセレナゾール類（ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど）、ナフトセレナゾール類（α-ナフトセレナゾール、β-ナフトセレナゾールなど）、ベンゾオキサゾール類（ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど）、ナフトオキサゾール類（α-ナフトオキサゾール、β-ナフトオキサゾールなど）を表わす。

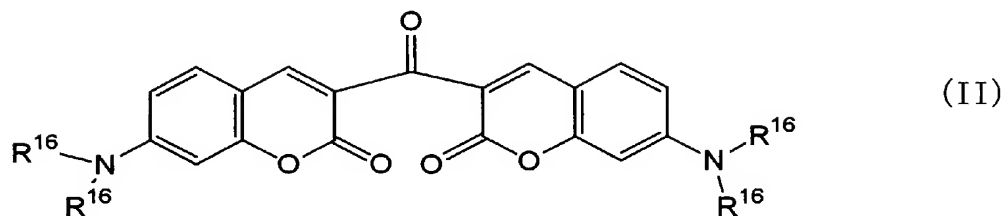
【0063】

一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、これらZ²、R¹⁴およびR¹⁵を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における

好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(II)で示されるケトクマリン系化合物も挙げることができる。

【0064】

【化12】



【0065】

ここでR¹⁶はメチル基、エチル基等のアルキル基を表わす。

【0066】

これらの重合開始剤および増感剤は、各々、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。

【0067】

＜(B) 重合性化合物＞

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定せずに用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0068】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、

ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸E O変性トリアクリレート等がある。

【0069】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0070】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0071】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0072】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0073】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(III)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0074】



(ただし、 R_4 および R_5 は、 H または CH_3 を示す。)

【0075】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0076】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0077】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

【0078】

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

【0079】

また、画像記録層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0080】

重合性化合物は、画像記録層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0081】

<画像記録層のその他の成分>

本発明の画像記録層には、上記以外の成分、例えば、バインダーポリマー、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、親水性低分子化合物等を含有させることができる。以下にそれらの成分について詳細に説明する。

【0082】

＜バインダーポリマー＞

本発明の画像記録層には、画像記録層の膜強度向上などのためにバインダーポリマー用いることができる。バインダーポリマーとしては、公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂が挙げられる。

【0083】

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、重合により導入してもよい。

【0084】

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリー１，４－ブタジエン、ポリー１，４－イソプレン、天然ゴム、合成ゴムが挙げられる。

【0085】

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基（ $-\text{COOR}$ または $-\text{CONHR}$ の R ）がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0086】

エチレン性不飽和結合を有する残基（上記 R ）の例としては、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ および $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}$ （式中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～２０のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 または R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。 n は、１～１０の整数を表す。 X は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。

【0087】

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ （特公平７－２１６３３号公報に記載されている。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ （式中、 X はジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

【0088】

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ （式中、 Y はシクロヘキセン残基を表す。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

【0089】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0090】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー１ｇ当たり、好ましくは０．１～１０．０

mm o 1、より好ましくは1.0～7.0 mm o 1、最も好ましくは2.0～5.5 mm o 1である。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0091】

バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～1.0であるのが好ましい。

【0092】

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーまたはグラフトポリマーであるのが好ましい。

【0093】

バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0094】

バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

【0095】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0096】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、90質量%以下であり、70質量%以下であるのが好ましく、50質量%以下であるのがより好ましい。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0097】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0098】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【0099】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0100】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

【0101】

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【0102】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0103】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

【0104】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0105】

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～5質量%であるのがより好ましい。

【0106】

<着色剤>

本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイ

ルブラックB S、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C I 4 2 5 5 5）、メチルバイオレット（C I 4 2 5 3 5）、エチルバイオレット、ローダミンB（C I 1 4 5 1 7 0 B）、マラカイトグリーン（C I 4 2 0 0 0）、メチレンブルー（C I 5 2 0 1 5）等、および特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

【0107】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

【0108】

<焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0109】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH【保土ヶ谷化学（株）製】、オイルブルー#603【オリエント化学工業（株）製】、オイルピンク#312【オリエント化学工業（株）製】、オイルレッド5B【オリエント化学工業（株）製】、オイルスカレット#308【オリエント化学工業（株）製】、オイルレッドOG【オリエント化学工業（株）製】、オイルレッドRR【オリエント化学工業（株）製】、オイルグリーン#502【オリエント化学工業（株）製】、スピロンレッドBEHスペシャル【保土ヶ谷化学工業（株）製】、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノー4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、Pergascript Blue SRB（チバガイギー社製）等のロイコ染料が挙げられる。

【0110】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノー3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(

4-クロロアニリン、フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフロオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリンフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリンフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリンフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

【0111】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01~10質量%の割合が好ましい。

【0112】

<重合禁止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において(C)重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

【0113】

熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

【0114】

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.01~約5質量%であるのが好ましい。

【0115】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1~約10質量%であるのが好ましい。

【0116】

<可塑剤>

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

【0117】

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ま

しい。

【0118】

<親水性低分子化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩等が上げられる。

【0119】

<マイクロカプセル>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。なお、より良好な機上現像性を得るためには、本発明に用いる画像記録層はマイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

【0120】

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素—ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド—レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン—ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0121】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記バインダーポリマー導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

【0122】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、0.01~3.0 μm が好ましい。0.05~2.0 μm がさらに好ましく、0.10~1.0 μm が特に好ましい。この範囲内で良好

な解像度と経時安定性が得られる。

【0123】

<画像記録層の形成>

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0124】

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

【0125】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.3～3.0 g/m²が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

【0126】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0127】

（支持体）

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0128】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

【0129】

支持体の厚さは0.1～0.6 mmであるのが好ましく、0.15～0.4 mmであるのがより好ましく、0.2～0.3 mmであるのが更に好ましい。

【0130】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0131】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

【0132】

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

【0133】

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0134】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0135】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0136】

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1～80質量%溶液、液温5～70℃、電流密度5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0137】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

【0138】

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

【0139】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケ

イ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、ケイ素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0140】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマト剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0141】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 μ mであるのが好ましい。この範囲で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

【0142】

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であるのが好ましい。この範囲で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0143】

(バックコート層)

支持体に表面処理を施した後または下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

【0144】

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0145】

(下塗層)

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、画像記録層と支持体との間に下塗層を設けることができる。下塗層が断熱層として機能することにより、赤外線レーザーによる露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。また、未露光部においては、画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

【0146】

下塗層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物等が好適に挙げられる。

【0147】

下塗層の塗布量(固形分)は、0.1~100 mg/m^2 であるのが好ましく、1~30 mg/m^2 であるのがより好ましい。

【0148】

(保護層)

本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

【0149】

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。従って、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0150】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。中でも、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

【0151】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

【0152】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど（すなわち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時の不要な重合反応、画像露光時の不要なカブリ、画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$ （ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）であることが好ましい。

【0153】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

【0154】

保護層の膜厚は、0.1～5 μm が適当であり、特に0.2～2 μm が好適である。

【0155】

また、画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。すなわち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0156】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0157】

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる赤外線透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

【0158】

〔平版印刷方法〕

本発明の平版印刷版原版は、波長250～420nmの光を放射する光源を用いて、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー等で走査露光することにより原画に対してネガのレリーフ像を与える。波長250～420nmの光を放射する光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドランプ、ストロボ、紫外線、レーザーなどが挙げられる。

【0159】

露光光源波長としては、250～400nmの範囲が好ましく、具体的には、ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW～1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW～1W）、He-Cdレーザー（325nm、1mW～100mW）、固体レーザーとして、YAG、YVO₄などの1064nm発振モードロック固体レーザーの4倍波（266nm、20～100mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm～400nm、5mW～100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm～350nm、5mW～100mW）、AlGaInN（350nm～400nm、5mW～30mW）、その他、パルスレーザーとしてN₂レーザー（337nm、パルス0.1～10mJ）、XeF（351nm、パルス10～250mJ）、YAG、YVO₄などの1064nm発振モードロック固体レーザーの3倍波（355nm、1～4W）、などを挙げることができる。

特に、この中で好適なレーザーは、コストの面でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaN系半導体レーザー375nm、5～30mW）、生産性の面で高出力な355nmレーザー、波長適性の面で、最も白色蛍光灯の発光スペクトル重なりが小さく、高感度化可能な266nmレーザーである。

【0160】

また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式があり、品質、コスト面からインナードラム方式やフラットベッド方式が好適であり、生産性の面から外面ドラム方式が好適である。

インナードラム方式の変調素子としては、音響空間変調素子や電気光学変調素子などを使用して、レーザー光を走査する。外面ドラム方式は、空間変調素子として、強誘電性液晶、電気光学変調素子、GLV（グレーティングライトバルブ）、などの一次元シャッターアレイや、DMD（デジタルマイクロミラーデバイス）等二次元アレイのような、従来

公知の透過型および反射型の空間変調素子がいずれも利用可能である。フラットベッド方式では、ポリゴンミラーによる偏光や、上記空間変調素子を使って、x, y 走査する方法が使用できる。変調速度は1ナノ秒から100ナノ秒の範囲が好ましい。

1画素描画時間は、酸素との競争反応を最小限に抑えるため、短いほど好ましいが、1ミリ秒以下が好ましく、より好ましくは500 μ 秒以下、最も好ましくは、100 μ 秒以下である。

【0161】

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を画像様に露光した後、なんらの現像処理工程を経ることなく印刷インキと湿し水とを供給して印刷する。

【0162】

具体的には、平版印刷版原版を上記光源を用いて露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機の版胴（シリンダー）に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着した後、印刷機上においてレーザーで露光し、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

【0163】

平版印刷版原版を画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する画像部（インキ受容部）を形成する。

一方、未露光部においては、画像記録層が印刷インキ、湿し水又はその両方によって除去され、支持体の親水性表面が露出し、非画像部を形成する。

【0164】

その結果、湿し水は親水性表面の非画像部に付着し、油性の印刷インキは画像部に着肉して、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でも、印刷インキでもよいが、湿し水が機上現像で除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。湿し水および印刷インキは、通常の平版印刷で用いられるものを使用できる。

【0165】

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0166】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0167】

（実施例1～6、比較例1～2）

1. 平版印刷版原版の作製

（1）支持体の作製

Al：99.5質量%以上、Fe：0.30質量%、Si：0.10質量%、Ti：0.02質量%、Cu：0.013質量%を含有し、残部は不可避不純物のJIS A1050アルミニウム合金の溶湯に清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理としては、溶湯中の水素等の不要なガスを除去するために脱ガス処理し、更に、セラミックチューブフィルタ処理を行った。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊の表面を10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。ついで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中、500℃で60秒間、中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、厚さ0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均粗さ R_a を0.2 μ mに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。得られたアルミニウム板を、以下に示す表面処理に供した。

【0168】

上記アルミニウム板の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロ nbrash 3本とメジアン径25 μ mのパミュー水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

【0169】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0170】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0171】

この板を15%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗、乾燥し、さらに、ケイ酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30℃で10秒処理した。この基板の中心線平均粗さ（Ra）を直径2 μ mの針を用いて測定したところ、0.51 μ mであった。

【0172】

（2）画像記録層の形成

上記支持体上に、下記表1に示された組成の画像記録層塗布液をバー塗布した後、100℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液（1）を、乾燥塗布量が0.5g/m²となるように塗布し、125℃、75秒でオープン乾燥して平版印刷版原版を得た。

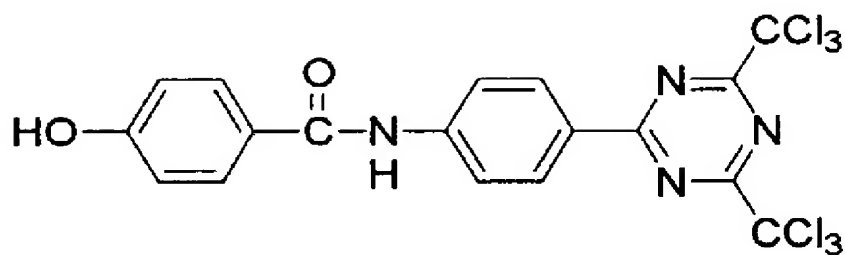
【0173】

表 1 画像記録層塗布液

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
重合開始剤 (1)	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.8	0.2	0.8
バインダーポリマー (1)	0.25			0.8			0.5	1.6
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート (新中村化学工業(株)製、NK エステル M-315)	1.0	1.0	1.0	3.9	3.9	3.9	1.0	3.9
ロイコクリスタルバイオレット	0.02	0.02	0.02	0.08	0.08	0.08	0.02	0.08
熱重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.4	0.1	0.4
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン アルミニウム塩								
フッ素系界面活性剤 (1)	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.4	0.1	0.4
マイクロカプセル (1) (15 質量%水溶液)				26.4	26.4	26.4		26.4
表面親油性官能基含有無機微粒子 MEK-ST シリカゾル (30 質量%メチルエチルケトン溶液) (日産化学工業(株)製、粒径 10~20 nm)	0.83	1.67		2.7	5.3			
表面重合性官能基含有無機微粒子 R7200 (シリカと 2-プロペン酸 2-メチル、3-(トリメ トキシシリル)プロピルエステル反応物) (日本アエロジル(株)製、粒径 10~20 nm)			0.5			1.6		
メチルエチルケトン	17.4	16.8	18.0	9.0	7.2	10.9	18.0	10.9
プロピレングリコールモノメチルエーテル				86.1	86.1	86.1		86.1
水				24.3	24.3	24.3		24.3

【0174】

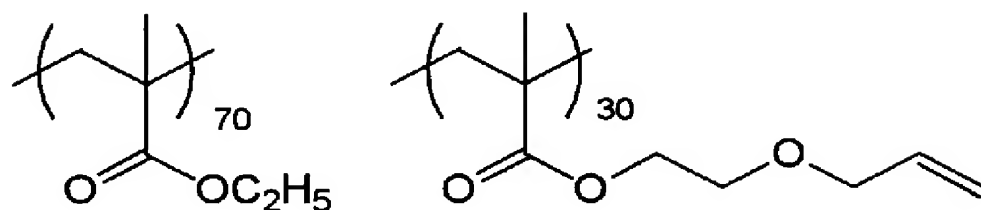
【化13】



重合開始剤 (1)

【0175】

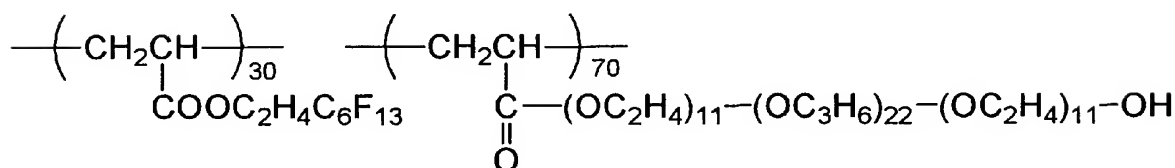
【化14】



バインダーポリマー (1)

【0176】

【化15】



フッ素系界面活性剤 (1)

【0177】

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D-110N) 10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製、SR-444) 3.5 g、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン (山本化成 (株) 製 ODB) 1 g、およびパイオニン A-41C (竹本油脂 (株) 製) 0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40℃で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0.25 μm であった。

【0178】

保護層塗布液 (1) 組成

ポリビニルアルコール（ケン化度 95 モル％、重合度 800）	40 g
ポリビニルピロリドン（分子量 5 万）	5 g
ポリ（ビニルピロリドン／酢ビ（1／1））（分子量 7 万）	5 g
水	950 g

【0179】

2. 露光および印刷

得られた平版印刷版原版を 375 nm 半導体レーザーにて、出力 2 mW、周長 900 m の外面ドラム、ドラム回転数 800 rpm、解像度 2400 dpi の条件で露光した。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、（株）小森コーポレーション製印刷機 スプリント 25 のシリンダーに取り付けた。湿し水（E U-3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝1／89／10（容量比））と TRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業社製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時 8000 枚の印刷速度で印刷を行った。

【0180】

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

【0181】

更に印刷を続け、印刷枚数を増やしていくと、徐々に画像記録層が摩耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも 0.1 低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。これらの評価結果を表 2 に示す。

【0182】

【表 2】

表 2 評価結果

	機上現像枚数 (枚)	耐刷枚数 (枚)
実施例 1	30	22000
実施例 2	40	25000
実施例 3	50	30000
実施例 4	25	18000
実施例 5	30	25000
実施例 6	35	30000
比較例 1	100	25000
比較例 2	80	22000

【0183】

表 2 から明らかなように、本発明の平版印刷版原版（実施例 1～6）を用いた本発明の平版印刷方法によれば、従来の平版印刷版原版を用いた場合（比較例 1～2）に比べて、耐刷性を保持しつつ機上現像性も優れたものになることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長 250 ～ 420 nm の光を放射する光源で画像記録可能であり、機上現像性および耐刷性に優れた平版印刷版原版および平版印刷方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、（A）重合開始剤、（B）重合性化合物、および（C）フィラーを含有し、印刷インキ、湿し水またはその両方により除去可能な画像記録層を有する波長 250 ～ 420 nm の光を放射する光源で画像記録可能な平版印刷版原版。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 2 0 1

19900814

新規登録

5 0 1 2 6 6 5 4 5

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社